

Study of hydrogen dilation of membranes based on transition metals

M.Sh. Ismagulova¹, Kh.R. Maylina^{1*}, A.K. Serikpayeva¹, A.V. Panichkin²

¹Satbayev University, Almaty, Kazakhstan

²Institute of Metallurgy and Ore Beneficiation, Almaty, Kazakhstan

*Corresponding author: mailxp@mail.ru

Abstract. Niobium absorbs hydrogen well, which is accompanied by structural and phase changes in the metal. To study the phenomenon of "hydrogen embrittlement" in niobium, the work presents studies of the dilatation of samples of pure niobium and palladium-coated niobium foil at different pressures in a gaseous medium. Hydrogen dilatation measurements were carried out on a setup developed based on a Shimadzu AG 100kNx electromechanical testing machine. A series of experiments to study the deformation of niobium membranes was carried out in two stages. At the first stage, pure niobium samples were studied; at the second stage, niobium samples palliated on both sides were studied. An oxide film on the surface of niobium significantly reduces the rate of diffusion of hydrogen atoms into the bulk of the sample, which leads to the development of slow dilatation in niobium in a hydrogen atmosphere. The deposition of a catalytic palladium film on the niobium surface provides a hundreds-fold increase in the flow rate of hydrogen atoms into the sample volume. It has been proved that it is advantageous for hydrogen to occupy tetrahedral positions in the niobium lattice. To study the strain rate and detect points of phase transitions, isobars for niobium and tantalum were plotted. Based on the isobar analysis, the linear thermal expansion coefficient of Nb and Ta was calculated. A rearrangement of the crystal lattice of the base metal in the region of high temperatures, accompanied by a change in the symmetry of the structure of the substance, has been found.

Keywords: membrane, niobium, hydrogen permeability, Sieverts law, dilatation, thermal expansion coefficient, phase transition.

1. Введение

Исследование системы водорода в металлах (Nb-H) является одной из актуальных задач прикладной физики, химии и металлургии [1-9]. Ниобий, как представитель V-й группы Периодической системы элементов, обладающий высокой водородпроницаемостью, вызывает большой интерес с целью создания фильтров для получения чистого водорода, а также его для аккумуляции и хранения. Одной из главных проблем является высокая растворимость водорода в чистых металлах 5-ой группы, приводящая к недопустимо высокой концентрации растворенного водорода и к механическим разрушениям мембран. Данная работа посвящена исследованию водородной дилатации ниобиевых мембран.

Ниобий имеет объемно-центрированную кубическую кристаллическую структуру с параметром решетки, $a = 3.301 \text{ \AA}$. В ОЦК-структуре каждый атом имеет 8 ближайших соседей на расстоянии $d_1 = 0.866a$ и 6 ближайших соседей на расстоянии $d_2 = 1.15d_1$. Кратчайшее расстояние между атомами вдоль диагоналей куба $\langle 111 \rangle$: $R = a\sqrt{3}/4$.

Решётки ОЦК имеют окта- и тетраэдрические поры, но эти окта- и тетраэдры не являются правильными. Центры октаэдрических пор расположены в плоскостях наиболее плотной упаковки $\{110\}$ и лежат в центрах граней и рёбер элементарной ячейки. В ОЦК решётке различают октапоры x-, y- и z-типа, поскольку октаэдр

сплюснут вдоль одной из осей (рисунок 1, в) [10]. На каждый атом в ОЦК решётке приходится по три октапоры, т. е. по одной поре каждого из трёх типов (x, y и z). Размер октапоры вдоль «короткой» оси (рисунок 1, а):

$$r_{оп} = \frac{a}{2} - R = R \left(\frac{2}{\sqrt{3}} - 1 \right) \approx 0,15R.$$

«длинной» оси: $r'_{оп} = \frac{a\sqrt{2}}{2} - R = R \left(\frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} - 1 \right) \approx 0,63R.$

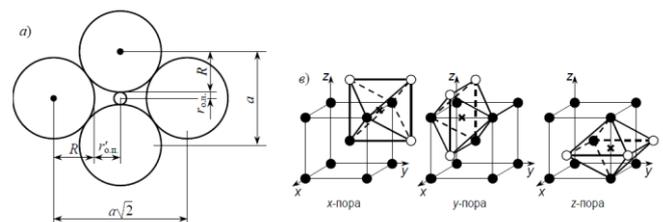


Рисунок 1. Октапоры x-, y- и z-типа

Тетраэдрические поры в ОЦК решётке лежат не между октаэдрическими порами, а внутри них. Центры тетраэдров расположены на гранях элементарной ячейки (рисунок 2).

Размер тетраэдрических пор больше, чем октаэдрических: $r_{тп} \approx 0.29 \cdot R$, однако это расстояние одинаково для всех четырех атомов, окружающих тетрапору, в то время

как для октапоров на минимальном расстоянии от центра находятся лишь два атома из шести. На каждый атом в ОЦК решётке приходится по шесть тетраэдрических пор. Все пустоты в ОЦК ячейке имеют общие грани, образуя систему сквозных каналов, что приводит к свободной миграции атомов водорода между всеми пустотами. Радиус тетрапоры $r_T = 0.0426$ нм, радиус атома водорода $r_H = 0.0460$ нм, и разница в размерах $\Delta = r_H - r_T \approx 0.003$ нм, поэтому внедренный в тетрапору водород анизотропно деформирует решетку ниобия. Это делает возможным при высоких степенях наводороживания ($\Phi_{H/Nb} \geq 2$) частичное заполнение и октапоров, размер которых $r_O = 0.0225$ нм.

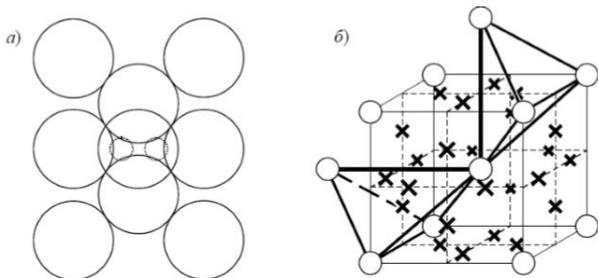


Рисунок 2. Тетрапоры в ОЦК решетке

При внедрении протия в тетрапору возникают расталкивающие силы [11,12], схематически изображенные на рисунке 3. F_i – это виртуальные силы Канзаки, с которыми внедренный атом (на рисунке 3 обозначен А) действует на соседние атомы ниобия 1-й и 2-й координационных сфер. Кроме того, если рядом с внедренным ионом водорода (на рисунке 3 обозначен В) в соседней поре находится другой ион водорода, возникают силы Н-Н-взаимодействия - f_i . Если спины атомов водорода, находящихся в соседних междуузлиях, антипараллельны, то Н-Н-взаимодействие приводит к образованию стабильных пар. При реализации стабильных Н-Н-взаимодействий возникает «распухание» наводороженного кристалла.

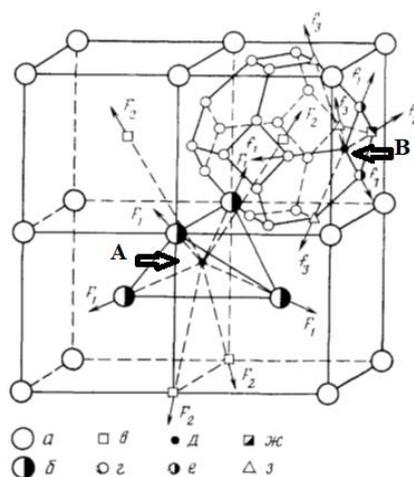


Рисунок 3. Радиальные силы Канзаки (F) и силы Н-Н – взаимодействия (f) при стабильном нахождении атомов водорода в тетрапорах решетки ниобия (индексы 1–3 отвечают номерам координационных сфер)

Здесь, a - атомы Nb, b - атомы Nb первой координационной сферы, v - атомы Nb второй координационной сферы, z - тетрапоры, d – атомы H, e – тетрапоры первой координационной сферы, $ж$ – тетрапоры второй координационной сферы, $з$ – тетрапоры третьей координационной сферы [12].

Энергетическая последовательность заполнения орбиталей в Nb не подчиняется правилам Клечевского [13]: имеет место «провал» одного электрона с 5s-подуровня внешнего слоя на 4d-подуровень предыдущего слоя, что приводит к энергетически более устойчивому состоянию атома. Таким образом вместо ожидаемой $4d^35s^2$ наблюдается $4d^45s^1$ электронная конфигурация. При внедрении атомов водорода в кристаллическую структуру ниобия атомы водорода ионизируются: протоны занимают тетраэдрические междуузлия, s-электроны водорода занимают вакансии в 4d-подуровне ниобия.

2. Методы исследования

В данной работе в качестве образцов использовали полосы из фольги Nb размером 120x12x0.01 мм, в которых содержание ниобия составляло 99.95 мас. % основного элемента. Эксперименты проводили с фольгами чистого ниобия и ниобия, покрытого с обеих сторон каталитическим палладиевым слоем. После ионной очистки на поверхность фольги ниобия методом магнетронного распыления наносился слой палладия толщиной 0.15 мкм. Для этого использовали установку магнетронного распыления, оснащенную ионным источником APEL-IS-21CELL и магнетронами APEL-MRE100 [14]. Магнетронное распыление Nb-мишени осуществлялась в несбалансированном режиме в течении 5, 10, 20, 40 и 60 минут при рабочем токе 2.01 А, напряжении 300 В, давлении аргона $(2 \div 4.5) \cdot 10^{-3}$ торр, токе соленоида 0.8 А. Расстояние между подложкой и мишенью составляло 200 мм.

Измерения водородной дилатации проводились на установке, разработанной на базе электромеханической испытательной машины Shimadzu AG 100kNx. Для измерения деформации образца использован экстензометр DT-10SShinkoElectric [14]. В результате были получены зависимости деформации образца от времени с частотой выборки 100 ед/с. Применяемый в экспериментах водород содержал 99.99% основного вещества. Давление варьировали двумя способами. По первому способу давление быстро поднималось от 0 до 1000 кПа в две ступени от 0 до 500 (600) кПа и от 500 до 1000 кПа. По второму способу давление быстро ступенчато поднималось в интервале от 0 до 1 МПа с шагом ~ 0.1 МПа, его величину поддерживали на уровне порядка ± 0.003 МПа. После завершения цикла измерений камера откачивалась до вакуума $(5 \div 8) \cdot 10^{-2}$ Па и измерялась остаточная деформация образца. Все эксперименты проводили при 600°C, поскольку при этой температуре обеспечивается высокая водородопроницаемость мембран, но при этом сохраняется достаточно высокий уровень пластичности. После извлечения образцов из камеры происходило их растрескивание и образования на них складок (водородное охрупчивание). Для защиты поверхности наводороживаемого металла от окисления применялось палладирование образцов ниобия.

3. Результаты и их обсуждение

Серия экспериментов по исследованию деформации ниобиевых мембран проводилась в два этапа [14]. На первом этапе исследовались чистые ниобиевые образцы, на втором этапе – образцы ниобия, палладированные с двух сторон. Результаты исследования приведены на рисунках 4 и 5.

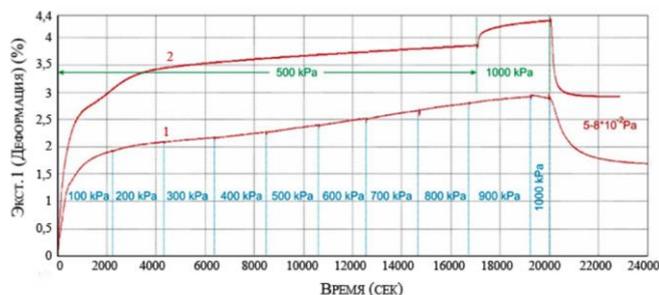


Рисунок 4. Зависимость деформации ниобиевой фольги от времени при различных способах повышения давления: 1 - ступенчатое; 2 - резкое

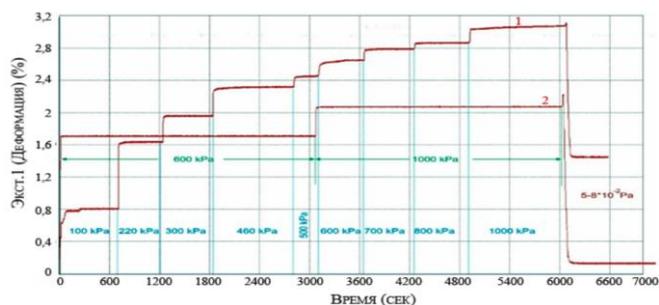


Рисунок 5. Зависимость деформации палладированной ниобиевой фольги от времени при различных способах повышения давления: 1 - ступенчатое; 2 - резкое

Графики (рисунки 4 и 5) показывают, что дилатация наступает по времени раньше в палладированном образце по сравнению с чистым ниобием при ступенчатом повышении давления. Палладирование поверхности ниобия позволяет повысить поток атомов водорода в объем образца в сотни раз. Несмотря на раннее появление деформации у палладированного образца, величина деформации практически одинакова для обоих образцов при данном давлении (рисунок 6).

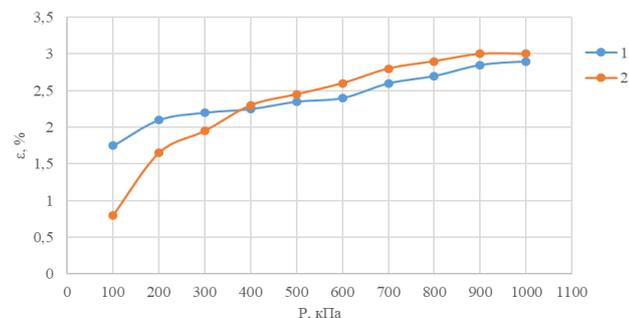


Рисунок 6. Зависимость деформации от давления при ступенчатом повышении давления: 1 – Nb; 2 – Pd/Nb/Pd

Пренебрегая анизотропной деформацией образца при наводороживании, был проведен расчет концентрации водорода в металле по формуле из [15,16]:

$$c = 3 \cdot \left(\frac{\varepsilon / \Delta v}{\Omega} \right)$$

Здесь $\varepsilon = \frac{\Delta L}{L}$ – относительная деформация, где ΔL и L – абсолютная деформация при наводороживании и начальный линейный размер образца соответственно; $c = \Phi_{H/Nb}$ – атомная концентрация водорода в кристаллической решетке ниобия; Ω – средний объем атома металла, Δv – изменение объема на атом металла; $\Delta v / \Omega$ – относительное изменение объема металла при наводороживании. Отношение $\Delta v / \Omega = 0.195$ для объемного образца ниобия, которое определено с использованием эффекта Горского [16]. Концентрация атомов водорода в кристаллической решетке металла пропорциональна квадратному корню из давления (закон Сиверта):

$$c = K \sqrt{p},$$

где c – концентрация водорода в металле, p – давление, K – коэффициент Сиверта. Экспериментальный график зависимости концентрации водорода от давления коррелирует с законом Сиверта (рисунок 7).

Оксидная пленка на поверхности чистого Nb препятствует диффузии атомов водорода с поверхности образца в его объем, что в свою очередь приводит к медленной дилатации ниобия в атмосфере водорода, не сопровождающаяся изменением скорости расширения при повышении давления газа. В качестве микрокомпонента палладий не влияет на гидрирующую способность, но значительно сокращает время, необходимое для достижения максимального содержания водорода. Процедура палладирования использовалась для ускорения гидрирования.

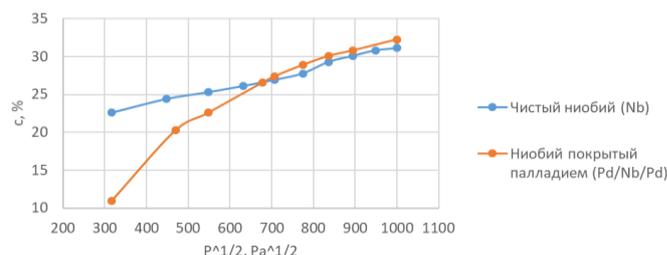


Рисунок 7. Зависимость концентрации атомов H в Nb от давления

Диффузия водорода в переходных металлах осуществляется посредством термически активированного перескока атома из одного междоузлия в другое. Атом водорода может совершить этот перескок либо путем туннелирования, либо прыжком над потенциальным барьером. При высоких температурах превалирует второй путь, так как междоузельные атомы будут находиться в состояниях, лежащих выше потенциальных барьеров. В данной работе коэффициент диффузии определялся согласно [17]:

$$D = 1.8 \cdot 10^{-2} \cdot e^{-\frac{10000}{RT}} = 0.454 \cdot 10^{-2} \text{ м}^2 / \text{с}$$

Высокое значение коэффициента диффузии в ОЦК металлах объясняется тем, что потенциальные барьеры между порами имеют меньшую высоту и располагаются на меньших расстояниях друг от друга, чем в ГЦК металлах [15].

При резком повышении давления водорода в газовой фазе увеличение концентрации атомов водорода в ниобии значительно больше чем при ступенчатом поднятии давления, число атомов водорода на атом хозяина $\Phi_{\text{H/Nb}} \sim 0.7$, при котором твердый раствор не будет разбавленным, и закон Сивертса выполняться не будет. Диффузия водорода в ниобий при 600°C вызывает его безвозвратную деформацию, которая не исчезает после удаления водорода из объема ниобия при дегазации. Это свидетельствует как о развитии пластической деформации, так и о формировании большого количества дефектов в металле.

С целью изучения скорости деформации и обнаружения точек фазовых переходов, используя экспериментальные изотермы из [18], построены изобары для ниобия и тантала (рисунки 8, 9). Из этих графиков видно, что поглощение водорода ниобием и танталом уменьшается с ростом температуры.

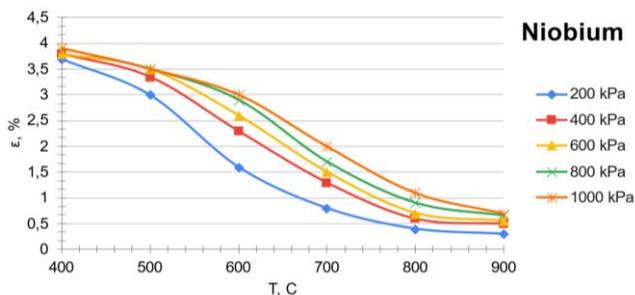


Рисунок 8. Изобары деформации образцов ниобия при изменении температуры

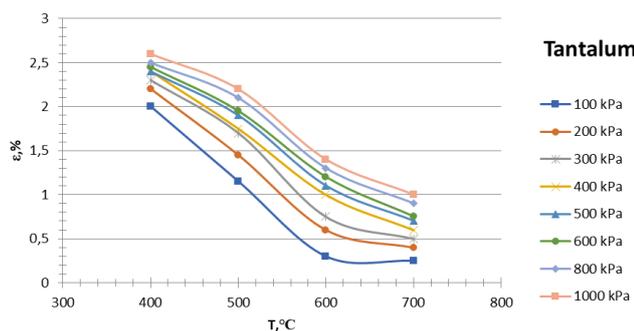


Рисунок 9. Изобары деформации образцов тантала при изменении температуры

Известно, что фазовый переход первого рода сопровождается скачком первых производных термодинамических потенциалов (энтропия, объем), фазовый переход второго рода – скачком вторых производных термодинамических потенциалов (теплоемкость, термические и упругие коэффициенты). Поэтому вызвал интерес исследования поведения термического коэффициента расширения [19, 20]:

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\partial l}{\partial T} \right)_p$$

С целью обнаружения изменений в фазовой диаграмме или каких-либо перестроек в структуре исследуемого твердого раствора рассчитан линейный термический коэффициент расширения (рисунки 10, 11) на основе анализа изобар Nb и Ta (рисунки 8, 9). Как видно из этих графиков зависимость коэффициента линейного расширения от температуры имеет немонотонный характер. Согласно [19], в местах, соответствующих максимумам на кривых (рисунки 10, 11), происходит перестройка кристаллической решетки основного металла, сопровождающийся изменением симметрии строения вещества. Выше точки перехода система, как правило, обладает более высокой симметрией, чем ниже точки перехода. Изменение симметрии может быть связано со смещением атомов определенного типа в кристаллической решетке, либо с изменением упорядоченности вещества [19].

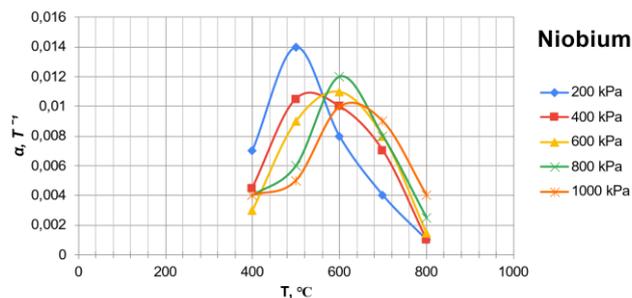


Рисунок 10. Зависимость коэффициента термического расширения ниобия от температуры

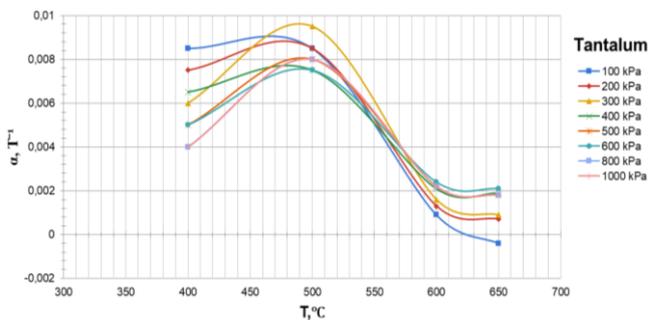


Рисунок 11. Зависимость коэффициента термического расширения тантала от температуры

Совокупность всех максимумов на кривых (рисунки 10, 11) позволяют построить линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки ниобия (рисунок 12, а) и тантала (рисунок 13, а). На рисунках 12 (б) и 13 (б) приведены линии концентрации, соответствующие упомянутой перестройке.

Согласно фазовым диаграммам систем Ta-H и Nb-H [12] при низких температурах существуют упорядоченные фазы гидридов металлов с различными стехиометриями. Но только неупорядоченные фазы существуют при температурах выше 350 К для Ta и 450 К для Nb. Однако в [21] приводятся экспериментальные данные, свидетельствующие об образовании упорядоченных фаз гидридов тантала в интервале температур 573 и 723 К.

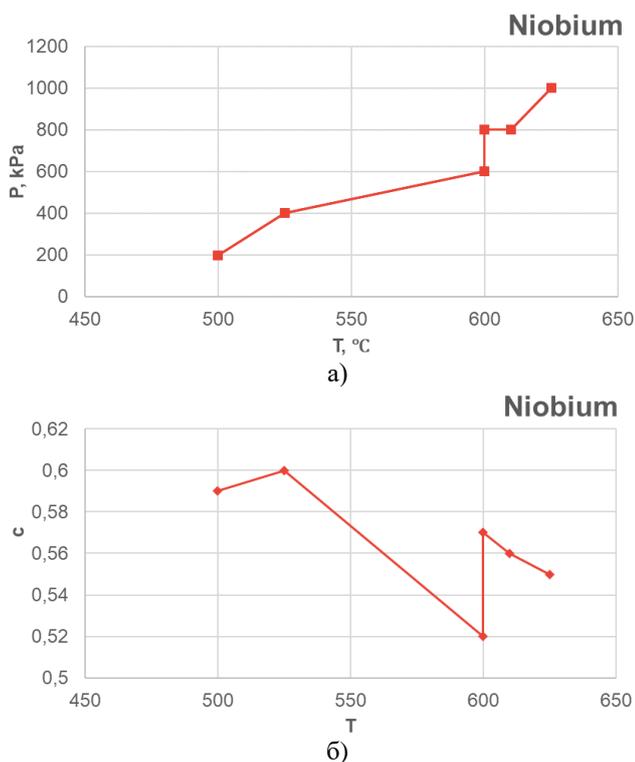


Рисунок 12. Линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки ниобия

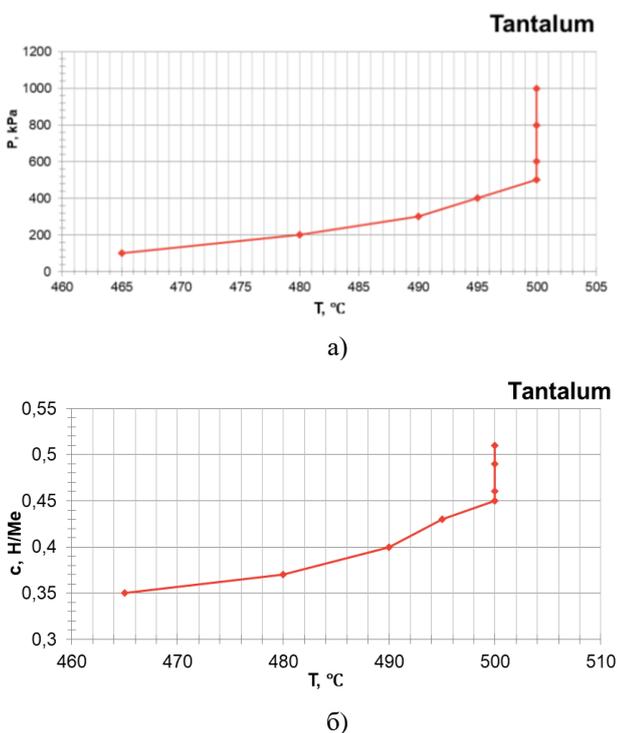


Рисунок 13. Линии, соответствующие перестройке кристаллической решетки тантала

Результаты исследования поведения термического коэффициента расширения (рисунки 10-13) также подтверждают наличие перестройки кристаллической решетки как у тантала, так и у ниобия в области высоких температур.

4. Заключение

1. Оксидная пленка на поверхности ниобия существенно уменьшает скорость диффузии атомов водорода в его объем. Это приводит к тому, что у ниобия в атмосфере водорода развивается медленная дилатация, не сопровождающаяся изменением скорости расширения при ступенчатом повышении давления газа.

2. Нанесение каталитической палладиевой пленки на поверхность ниобия обеспечивает повышение скорости потока атомов водорода в его объем в сотни раз.

3. Диффузия водорода в ниобий при 600°C вызывает его безвозвратную деформацию, которая не исчезает после удаления водорода из объема ниобия при дегазации. Это свидетельствует как о развитии пластической деформации, так и о формировании большого количества дефектов в металле.

4. Показано, что водороду выгодно занимать в решетке ниобия тетраэдрические позиции, вызывая ее анизотропную деформацию и изменение параметров решетки.

5. Нанесение тонкой пленки Pd ускоряет процесс диффузии H в Nb, не влияя на величину деформации.

6. Обнаружено перестройка кристаллической решетки у тантала и у ниобия в области высоких температур.

Литература / References

- [1] Livshits, A.I., Notkin, M.E. (1981). Superpermeability of a niobium septum over hydrogen atoms and ions. *Letters in ZhTF*, 7 (23), 1417-1420
- [2] Livshits, A.I., Notkin, M.E. & Samartsev, A.A. (1990). Physico-chemical origin of superpermeability — Large-scale effects of surface chemistry on “hot” hydrogen permeation and absorption in metals. *Journal of Nuclear Materials*, 170(1), 79–94. [https://doi.org/10.1016/0022-3115\(90\)90329-1](https://doi.org/10.1016/0022-3115(90)90329-1)
- [3] Alimov, V.N., Busnyuk, A.O., Notkin, M.E. & Livshits, A.I. (2014). Hydrogen transport by group 5 metals: Achieving the maximal flux density through a vanadium membrane. *Technical Physics Letters*, 40(3), 228–230. <https://doi.org/10.1134/s1063785014030031>
- [4] Alimov, V.N., Busnyuk, A.O., Notkin, M. & Livshits, A.I. (2014). Pd–V–Pd composite membranes: Hydrogen transport in a wide pressure range and mechanical stability. *Journal of Membrane Science*, 457, 103-112. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.01.053>
- [5] Moss, T.S., Peachey, N.M., Show, R.C. & Dye, R.C. (1998). Multilayer metal membranes for hydrogen separation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 99–106
- [6] Ricker R.E., Myneni G.R. (2010). Evaluation of the propensity of niobium to absorb hydrogen during fabrication of superconducting radio frequency cavities for particle accelerators. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol*, 115(5), 353-371
- [7] Cherdancev, Ju.P., Chernov, I.P. & Tjurin, Ju.I. (2008). Metody issledovaniya sistem metall-vodorod. Uchebnoe posobie. *Tomsk: Izdatel'stvo TPU*
- [8] Gel'd, P.V., Rjabova, R.A. (1974). Moskva: «Metallurgiya
- [9] Lifshic, A.I., Notkin, M.E., Alimov, V.N., Busnjuk, A.O. (2012). Membrana dlja vydeleniya vodoroda iz gazovyh smesej. *Patent RF §129416*

- [10] Bogdan, T.V. (2015). Opisanie kristallicheskih struktur metallov v terminah sharovyh upakovok i kladok. *Moskva*
- [11] Kanzaki, H. (1957). Point defects in face-centred cubic lattice - I Distortion around defects. *Journal of Phys. Chem. Solids* 2(1), 24-36. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90003-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90003-3)
- [12] Khaldeev, G. V., & Gogel', V. K. (1987). Physical and Corrosion-electrochemical Properties of the Niobium-Hydrogen System. Hydrogen in the ideal niobium lattice. *Russian Chemical Reviews*, 56(7), 605-618
- [13] Retrieved from https://go.mail.ru/redirect?type=sr&redirect=eJzLKckpKLbS10_OSM01MfTLzEvL1wcThuaWlmb6DAyGZsbmZhbG5gbGDNzuwhEfjj3n3PP8ts9Sk6PfADm-FLw&src=31d5ae2&via_page=1&user_type=34&oid=66f01df84b47b87c.
- [14] Serikpaeva, A., Slamgalieva, A., Ismagulova, M.Sh., Majlina, H.R. & Panichkin, V.A. (2020). Issledovanie dilatacii niobievyyh membran. *Mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferenciya «Satpaevskie chtenija»*, Kaz-NITU, Almaty, 1, 644-649
- [15] Alefeld, G., Völkl, J. (Eds.). (1978). Hydrogen in Metals II: Application-Oriented Properties. *Springer*, 404, 28
- [16] Alefeld, G., Fel'kl', I. Vodorod v metallah. (1981). *Moskva: Izd.mir*
- [17] Fromm, E., Gebhard, E. (1976). Gase und Kohlenstoff in Metallen. *Springer-Verlag, Berlin Heidelberg*
- [18] Panichkin, A., Mamayeva, A., Kenzhegulov, A., Kshibekova, B. & Karboz, Zh. (2020). Evaluation of Niobium and Tantalum-Based Materials of the Hydrogen-Permeability Membranes for the Degree of Deformation and the Optimal Temperature Range of Exploitation. *Sys Rev Pharm*, 11(12), 2227-2236
- [19] Landau, L. D., Lifshitz, E. M. (1964). Statisticheskaya fizika (Statistical Physics). *Fizmatgiz*
- [20] Smirnov, Yu.M., Finkel' V. A. (1965). Crystal structure of tantalum, niobium, and vanadium at 110-400°K. *Journal of Exptl. Theoret. Phys.*, 49, 1077-1082
- [21] Simonovic, B.R., Mentus, S.V., Dmitriyevic, R. (2003). Kinetic and structural aspects of tantalum hydride formation. *Journal of Serb. Chem. Soc.* 68(8-9), 657 - 663

Өтпелі металдарға негізделген мембраналардың сутегі кеңеюін зерттеу

М.Ш. Исмагулова¹, Х.Р. Майлина^{1*}, А.К. Серикпаева¹, А.В. Паничкин²

¹Satbayev University, Алматы, Қазақстан

²Металлургия және кен байыту институты, Алматы, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: mailxp@mail.ru

Аңдатпа. Ниобий сутекті жақсы жұтады, ол металдағы құрылымдық және фазалық өзгерістермен бірге жүреді. Ниобийдегі «сутегінің морттану» құбылысын зерттеу мақсатында таза ниобий үлгілерінің және палладиймен қапталған ниобий фольгасының газ тәрізді ортада әртүрлі қысымдағы дилатациясы зерттелген. Сутегінің дилатациясының өлшеуі Shimadzu AG 100kNx электромеханикалық сынақ машинасы негізінде жасалған қондырғыда жүргізілді. Ниобий мембраналарының деформациясын зерттеу бойынша тәжірибелер екі кезеңде жүргізілді. Бірінші кезеңде таза ниобий үлгілері зерттелді, екінші кезеңде екі жағынан палладацияланған ниобий үлгілері зерттелді. Ниобий бетіндегі оксидті қабық үлгінің көлеміне сутегі атомдарының диффузия жылдамдығын айтарлықтай төмендетеді, бұл сутегі атмосферасында ниобийде баяу дилатациясына әкеледі. Ниобий бетіндегі каталитикалық палладий қабықшасы сутегі атомдарының ағынының жылдамдығын арттыруды қамтамасыз етеді. Сутегінің ниобий торында тетраэдрлік орындарды алуы тиімді. Деформация жылдамдығын зерттеу және фазалық ауысу нүктелерін анықтау үшін ниобий мен тантал үшін изобарлар графигі салынды. Изобарлық талдау негізінде Nb және Ta сызықтық термиялық кеңею коэффициенті есептелді. Зат құрылымының симметриясының өзгеруімен жүретін жоғары температура аймағында негізгі металдың кристалдық торының өзгерісі болуы табылды.

Негізгі сөздер: мембрана, ниобий, сутегі өткізгіштігі, Сивертс заңы, дилатация, термиялық кеңею коэффициенті, фазалық ауысулар.

Исследование водородной дилатации мембран на основе переходных металлов

М.Ш.Исмагулова¹, Х.Р.Майлина^{1*}, А.К.Серикпаева¹, А.В.Паничкин²

¹Satbayev University, Алматы, Казахстан

²Институт металлургии и обогащения, Алматы, Казахстан

*Автор для корреспонденции: mailxp@mail.ru

Аннотация. Ниобий хорошо окклюдирует водород, что сопровождается структурными и фазовыми изменениями в металле. Для изучения явления «водородного охрупчивания» в ниобии в данной работе представлены исследования дилатации образцов из чистого ниобия и покрытой палладием ниобиевой фольги при разных давлениях в газовой

среде. Измерения водородной дилатации проводились на установке, разработанной на базе электромеханической испытательной машины Shimadzu AG 100kNх. Серия экспериментов по исследованию деформации ниобиевых мембран проводилась в два этапа. На первом этапе исследовались чистые ниобиевые образцы, на втором этапе – образцы ниобия, палладированные с двух сторон. Оксидная пленка на поверхности ниобия существенно уменьшает скорость диффузии атомов водорода в объем образца, что приводит к развитию медленной дилатации у ниобия в атмосфере водорода. Нанесение каталитической палладиевой пленки на поверхность ниобия обеспечивает повышение скорости потока атомов водорода в объем образца. Доказано, что водороду выгодно занимать в решетке ниобия тетраэдрические позиции. С целью изучения скорости деформации и обнаружения точек фазовых переходов построены изобары для ниобия и тантала. На основе анализа изобар рассчитан линейный термический коэффициент расширения Nb и Ta. Обнаружена перестройка кристаллической решетки основного металла в области высоких температур, сопровождающийся изменением симметрии строения вещества.

Ключевые слова: мембрана, ниобий, водородопроницаемость, закон Сивертса, дилатация, термический коэффициент расширения, фазовые переходы.